

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-087127

(43)Date of publication of application : 02.04.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08  
G03G 9/08  
B01J 13/02  
B01J 13/14  
G03G 9/087

(21)Application number : 06-221592

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 16.09.1994

(72)Inventor : IMAI TAKASHI  
AGATA TAKESHI

## (54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable fixation and color development at a low temp., to prevent the blocking of a toner with the lapse of time and to improve electrostatic chargeability by incorporating a bonding resin, a colorant, silicone oil and a silicone modified resin.

CONSTITUTION: This toner compsn. consists of a core material contg. 'a bonding resin; a colorant, silicone oil and a silicone modified resin and each shell formed around the core material. The silicone modified resin is one or more kinds of resins selected from among a polyester-silicone copolymer, silicone grafted polyester and polylactone modified polysiloxane. In order to allow exudation only at the time of fixation, the silicone modified resin is used, the dispersibility of the silicone oil in the bonding resin is improved to uniformly and finely disperse the silicone oil and the exudation of the silicone oil to the surface of the toner is prevented.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.09.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2889497

[Date of registration] 19.02.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-198554

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月8日

G 03 G 9/08  
13/08

7265-2H  
7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 静電荷像現像用トナーおよび画像形成方法

⑯ 特 願 昭59-54409

⑰ 出 願 昭59(1984)3月23日

⑱ 発 明 者	白 勢	明 三	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	辻 田	賢 治	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	高 際	裕 幸	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	河 野	誠 式	八王子市石川町2970番地	小西六写真工業株式会社内
⑲ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号			
⑳ 代 理 人	弁理士 大井 正彦			

明 細 書

1 発明の名称

静電荷像現像用トナーおよび画像形成方法

2 特許請求の範囲

1) 核体粒子の表面に、耐熱性高分子物質よりなる薄膜を有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

2) 核体粒子が、ガラス転移点が35℃以上の樹脂をバインダーとするものである特許請求の範囲第1項記載の静電荷像現像用トナー。

3) 耐熱性高分子物質が、ガラス転移点が150℃以上の樹脂である特許請求の範囲第1項または第2項記載の静電荷像現像用トナー。

4) 核体粒子の表面に耐熱性高分子物質よりなる薄膜を有する静電荷像現像用トナーを含む現像剤により静電荷像を現像する現像工程と、この現像工程によつて形成されたトナー像を熱ローラ定着方式によつて定着する定着工程とを含むことを特徴とする画像形成方法。

5) 静電荷像現像用トナーの核体粒子が、ガラ

ス転移点が35℃以上の樹脂をバインダーとするものである特許請求の範囲第4項記載の画像形成方法。

6) 耐熱性高分子物質が、ガラス転移点が150℃以上の樹脂である特許請求の範囲第4項または第5項記載の画像形成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電荷像を現像するためのトナーおよびこれによる画像形成方法に関するものである。

(従来技術)

静電荷像の現像工程は、帯電せしめた微粒子を静電引力により吸引せしめて静電荷像支持体の表面に付着させ、これによつて静電荷像を可視化する工程である。

このような現像工程を遂行する具体的な方法としては、絶縁性有機液体中に顔料または染料を微細に分散させた液体現像剤を用いる湿式現像法と、

天然または合成の樹脂より成るバインダー中にカーボンブラック等の着色剤を分散含有せしめたトナーより成る粉体現像剤を用いる、カスケード法、毛ブラシ法、磁気ブラシ法、インプレッション法、パウダークラウド法などの乾式現像法とがある。

現像工程において可視化された画像はそのまま支持体に定着されることもあるが、通常は転写紙等の他の支持体に転写された後定着される。このようにトナーは単に現像工程に付されるのみならず、それ以後の工程、即ち転写工程及び定着工程にも付されるので、トナーにおいては、その性能として、良好な現像性のみでなく、良好な転写性及び定着性を有することが要求される。このうち、定着性に関する諸条件は最も厳しいものであり、従来からこのトナーの定着性の改良に関する研究及びその成果が多数の文献に発表されている。

現像工程において形成されたトナー像またはこれが転写された画像の定着は、一般に加熱定着方式によるのが有利であり、この加熱定着方式には、オープン定着等の非接触加熱定着方式と、熱ロー

ラ定着等の接触加熱定着方式とがある。接触加熱定着方式は、熱効率が高い点で優れており、特に高速定着が可能であつて高速複写機の定着に好適である。また、比較的低温の熱源を用いることができるため、この方式においては消費電力が少なくよく、複写機の小型化及びエネルギーの節約を図ることができる。更に、定着器内に紙が滞留した場合にも発火の危険がなく、この点においても好ましい。

ところで、接触加熱定着方式による定着において用いられるトナーについて要求される最も重要な特性として、(1)低温定着性が良好であること、すなわちトナーの定着に必要な最低温度(以下、「最低定着温度」という。)が低いこと、(2)保存性が良好であること、すなわちトナー粒子同士の付着による凝集、あるいはトナーの現像装置内での器壁への付着等が発生しにくいこと、が挙げられる。

しかるに、低温定着性を良好にするためには、トナーのバインダー樹脂の軟化点を低くする必要

があり、一方、保存性を良好なものとするためには、トナーのバインダー樹脂のガラス転移点を高くする必要があり、両特性は、バインダー樹脂のレオロジー特性という点よりすれば相反する条件を必要とし、したがって両特性を共に十分満足するトナーを得ることは容易ではない。

従来、かかる低温定着性ならびに保存性を共に高めるための手段として、特開昭50-134652号公報、同50-44836号公報、同57-37353号公報に開示されているように、分子量分布を2山とする方法、特定の架橋技術を用いる方法等、バインダー樹脂の分子量分布を大きなものとするにより、バインダー樹脂の低軟化点化ならびに高ガラス転移点化を図る方法が知られている。しかしながら、このような方法によつても、トナーに十分な保存性を与えるためにはバインダー樹脂のガラス転移点を50℃以上、好ましくは55℃以上、より好ましくは60℃以上とすることが必要である。すなわち、バインダー樹脂のガラス転移点が高いほど保存性が向上するわけであるが、

ガラス転移点が高くなるにしたがいバインダー樹脂の軟化点が上昇するため、保存性を満足するバインダー樹脂の軟化点は低く抑えたとしても120℃程度となり、その結果、トナーの最低定着温度は140℃を上回る高温となる。このように従来、接触加熱定着用トナーは、十分満足すべき保存性ならびに低温定着性を有するものとはいえない。

これに対し、加熱を行わずに定着を行なう、圧力定着用のトナーとしては、例えば、特開昭48-75032号公報、同50-62637号公報、同52-108134号公報、同53-118049号公報、同57-179880号公報に開示されているようなマイクロカプセル型トナーが知られている。これらのマイクロカプセル型トナーは、良好な圧力定着性を得るためにガラス転移点の低い軟質樹脂を芯材に用いる必要があるために製造が容易でなく、またトナーの保存性あるいは定着画像の保存安定性が不十分であつて、実用化されるに至っていないのが現状である。すなわち、芯材に用いられる軟質樹脂は粘着性が大きく、これを微粉砕して芯

材粒子を形成することが容易でなく、またトナー粒子のカプセル(壁膜)が、他のトナー粒子あるいは現像装置内の静電等との衝突によつて破壊されやすく、トナー粒子同士の凝集あるいはトナーの静電への付着が発生し、保存性が劣るうえ、定着画像の一部が外力によつて剝離あるいは位置ずれを生じやすく、画像の保存安定性が劣るなどの問題点を有している。

#### 〔発明の目的〕

本発明の第1の目的は、トナーの凝集あるいは静電への付着等の生じにくい保存性の優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の第2の目的は、低湿定着性に優れ、熱ローラ定着による高温定着が可能な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の第3の目的は、耐湿性、摩擦帯電特性の良好な静電荷像現像用トナーを提供することにある。

本発明の第4の目的は、上述のトナーの特長を利用して現像、定着を行ない、保存安定性の優れた

た良好な画質の定着画像を得ることのできる画像形成方法を提供することにある。

#### 〔発明の構成〕

本発明の静電荷像現像用トナーの特徴とするところは、核体粒子の表面に、耐熱性高分子物質よりなる薄膜を有する点にある。

本発明の画像形成方法の特徴とするところは、核体粒子の表面に耐熱性高分子物質よりなる薄膜を有する静電荷像現像用トナーを含む現像剤により静電荷像を現像する現像工程と、この現像工程によつて形成されたトナー像を熱ローラ定着方式によつて定着する定着工程とを含む点にある。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のトナーは、着色剤、その他必要に応じて添加されるトナー成分を、好ましくはガラス転移点が35℃以上の樹脂よりなるバインダーによつて結着して核体粒子を形成し、この核体粒子の表面の全体ないしは一部を、核体粒子を構成するバインダー樹脂のガラス転移点よりも高いガラス転移点(好ましくは150℃以上)を有する耐熱

性高分子物質よりなる薄膜によつて被覆して構成される。

核体粒子のバインダーとしてガラス転移点が35℃より低い軟質の樹脂を用いると、定着画像を構成するトナー物質が脱落しやすく、長期にわたつて良好な保存安定性を維持することが困難である。また、核体粒子のバインダーとしてガラス転移点が70℃以上の樹脂を用いることは、低湿定着化の妨げとなり、好ましくない。バインダー樹脂における好ましいガラス転移点は35～65℃である。

核体粒子の表面に形成される耐熱性高分子物質の薄膜は、好ましくは10nm～1μmの膜厚を有するものとされる。薄膜の膜厚が1μmを越えると、薄膜の圧潰が困難となり、定着性が低下するので好ましくない。

なお、ガラス転移点は、示差走査熱量測定法(理学電機社製)を用い、昇温速度10℃/分において測定したときの値である。

本発明のトナーにおける薄膜を構成する前記耐熱性高分子物質としては、以下に示すガラス転移

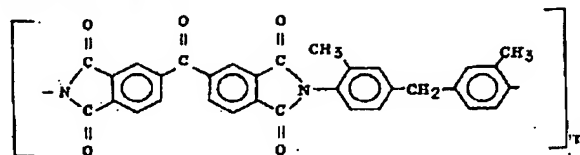
点が150℃以上の耐熱性樹脂を好ましいものとして例示することができる。

#### 例示化合物

##### (1) 耐熱性樹脂

##### ○ 芳香族ポリイミド系ポリマー

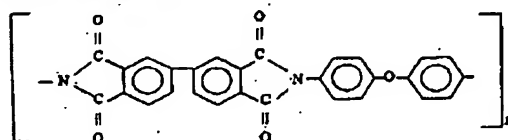
##### 例示化合物(1)



東芝ケミカル社製

クレゾールに可溶

##### 例示化合物(2)

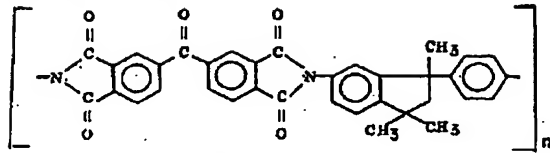


宇部興産社製

クロロフェノールに可溶

(11)

例示化合物(3)



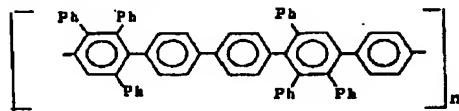
テバガイヤー社製「XU-218」

ガラス転移点 320℃

塩化メタレンに可溶

- ・フエニル化されたポリフエニル系ポリマー、ポリフタルイミド系ポリマー

例示化合物(4)

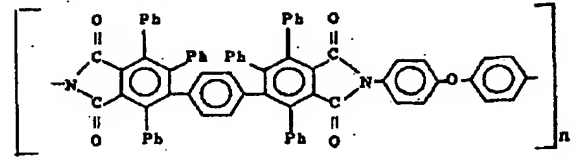


ガラス転移点 350℃

トルエン、テトラクロロエタンに可溶

特開昭60-198554(4)

例示化合物(5)



ガラス転移点 413℃

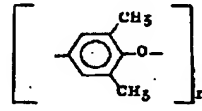
トルエン、テトラクロロエタンに可溶

(可熱可塑性耐熱性樹脂)

- ・芳香族ポリエーテル系ポリマー

例示化合物(6)

ポリフエニレンオキソド



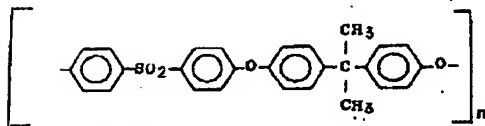
GE社製「PPO」分子量：28,000

ガラス転移点 210℃

例示化合物(7)

ポリスルホン

(13)



UCC社製「Udel」分子量：80,000

ガラス転移点 190℃

- ・変性ポリフエニレンエーテル

例示化合物(8)

ステレングラフト化ポリフエニレンエーテル

旭化成社製「ダイロン」

例示化合物(9)

変性ポリフエニレンエーテル

三菱瓦斯化学社製

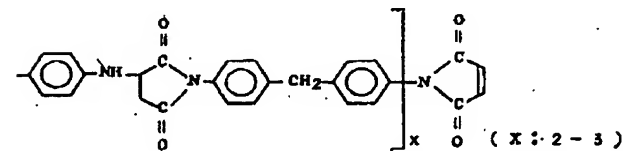
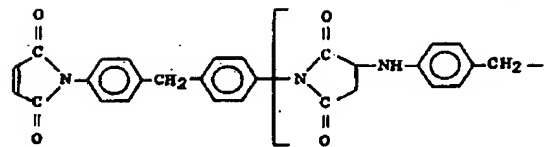
可熱硬化型耐熱性樹脂

- ・付加硬化型の官能基（ビニル基、エチニル基、シアノ基、パラシクロファン環、ビフエニレン環等）を有するもの

例示化合物(10)

ポリアミノマレイミド

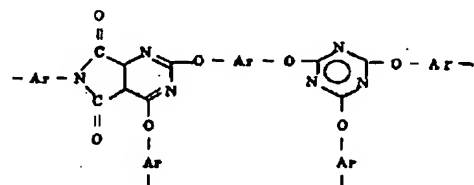
(14)



Rhône-Poulenc社製「Kinel」

例示化合物(11)

ビスマレイミドトリアジン樹脂



以上の耐熱性樹脂のうち、薄膜の形成が容易であるという点より例示化合物群(1)の溶剤に可溶なタイプのものが好ましい。

このような耐熱性樹脂を用いて、核体粒子の表面に薄膜を形成する方法としては、以下の方法を用いることができる。

例えば、例示化合物群(1)の耐熱性樹脂の場合は、この耐熱性樹脂の溶液を核体粒子の表面にスプレードライ法等によつて塗布して乾燥させる方法、例示化合物群(1)の熱可塑性耐熱性樹脂の場合は、この耐熱性樹脂の微粉末を核体粒子の表面に付着させて加熱処理する方法、例示化合物群(1)の熱硬化型耐熱性樹脂の場合は、そのオリゴマーの溶液を核体粒子の表面に塗布し、その後加熱処理等を実施して硬化させる方法などを挙げることができる。

本発明のトナーにおける核体粒子を構成するバインダーとしては、例えば、ポリステレン、ポリビニルトルエン、ステレン-ブタジエン共重合体、ステレン-アクリル酸エステル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体などのステレン若し

くはその置換体による重合体または共重合体、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂、キシレン樹脂、ポリアミド樹脂、アイオノマー樹脂、ケトン樹脂、テルペン樹脂、フェノール変性テルペン樹脂、ロジン、ロジン変性樹脂、マレイン酸変性フェノール樹脂、石油系樹脂、澱粉グラフト重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどを単独で成りまたは混合して用いることができる。このうち、特にステレン系樹脂またはポリエステル樹脂が好ましい。バインダーのトナー粉末全量に対する割合は20~99重量%の範囲である。

以上の如きバインダーと共に核体粒子を構成するトナー成分は、着色剤、磁性トナーとする場合には磁性体、及び必要に応じて添加される特性改良剤である。

着色剤としては、カーボンブラック、ニグロシン染料(C. I. 炭50415B)、アニリンブルー(C. I. 炭50405)、カルコオイルブルー(C. I. 炭azoec Blue 3)、クロムイエロー(C. I. 炭14090)、ウルトラマリンブルー(C. I. 炭

77103)、デユボンオイルレッド(C. I. 炭26105)、キノリンイエロー(C. I. 炭47005)、メチレンブルークロライド(C. I. 炭52015)、フタロシアニンブルー(C. I. 炭74160)、マラカイトグリーンオキサレート(C. I. 炭42000)、ラングブラック(C. I. 炭77266)、ローズベンガル(C. I. 炭45435)、これらの混合物、その他を挙げることができる。これら着色剤は、十分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、通常バインダー100重量部に対して1~20重量部程度の割合とされる。

前記磁性体の具体例としては、コバルト、鉄、ニッケルなどの金属粉、アルミニウム、コバルト、銅、鉄、鉛、ニッケル、マグネシウム、スズ、亜鉛、金、銀、セレン、チタン、タンタム、ジルコニウムなどの金属の合金及びそれらの混合物、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化ニッケルなどの磁性金属酸化物及びこれを含む金属化合物、強磁性フエライト及びその混合物を挙げることができる。これらの磁性体は微粉末とされて核体粒子

体中に分散され、その割合は、トナー粉末全量に対して10~80重量%、好ましくは35~65重量%とされる。なお磁性体が着色剤としての効果を示すこともある。

前記特性改良剤としては、荷電制御剤、オフセット防止剤、流動性改善用滑剤その他がある。

また、着色剤、荷電制御剤および流動性改善用滑剤等は薄膜中に存在させることができる。

本発明トナーは、鉄粉、ガラスビーズ等より成るキャリアと混合されて二成分現像剤とされるが、磁性体が含有されるときはそのまま一成分現像剤として静電荷像の現像に供される。例えば電子写真法においては、通常の帯電工程および露光工程によつて光導電性感光体よりなる静電荷像支持体に形成された静電荷像を、上述の本発明のトナーを含有する現像剤によつて現像してトナー像を形成し、このトナー像を転写紙等の他の支持体に転写して熱ローラ定着方式によつて定着せしめ、可視画像を形成する。定着工程においては、通常用いられる熱ローラ定着器、例えば表面をテフロン

加工してなる金属製熱ローラと、表面にシリコンゴムを有する圧着ローラとよりなる定着器を用いることが可能である。そして、支持体に転写されたトナーは、その核体粒子が熱ローラによる加熱によつて軟化して保形性を失い、それに伴つて核体粒子の表面に形成された薄膜が熱ローラと圧着ローラとによつて加わるわずかな圧力によつて圧潰され、その結果内部の核体物質が支持体に付着し、さらに温度低下に伴つて硬化して定着が完了する。このとき、薄膜の圧潰に要する圧力は、通常の熱ローラ定着器において採用されている額圧で充分であり、ちなみに、圧力定着において通常用いられる額圧の1/10以下でよい。なお、熱ローラには必要に応じてオフセット防止用のオイルを供給することができる。

#### (発明の効果)

本発明は以下のような作用効果を有する。

(1)本発明のトナーは、核体粒子の表面に耐熱性高分子物質よりなる薄膜を形成して構成されているので、トナー粒子の表面がガラス転移点の高い

いわば硬質な状態にある。そのため、トナー粒子が相互に付着して凝集を発生したり、あるいは器壁に付着して集積器内などを汚染することがなく、優れた保存性を有する。

(2)本発明のトナーは、上述のように耐熱性高分子物質よりなる薄膜によつてトナーの保存性が充分確保されているので、核体粒子について保存性を考慮する必要性が小さい。したがつて、核体粒子のバインダー樹脂として加熱定着が可能な範囲で軟化点の低いものを用いることができ、良好な低温定着性を得ることができる。そして、熱ローラ定着時においては、トナーの薄膜は核体粒子の軟化に伴つて非常に圧潰されやすい状態にあつて、トナーの定着性を損うことがなく、したがつて低温定着による利点、すなわち高速定着性、高転写率性を充分に発揮することができる。

(3)本発明のトナーは、その表面がガラス転移点の高い安定な耐熱性高分子物質によつて形成されているので、優れた耐湿性、摩擦帯電特性を有することが期待される。

(4)本発明のトナーは、定着工程において熱ローラ定着方式を採用する画像形成方法によつて良好な定着が達成され、その結果室温において硬質な状態にある保存安定性の優れた定着画像を得ることができる。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例について説明するが、これらによつて本発明が限定されるものではない。なお、「部」は重量部を意味す。

##### 実施例 1

スチレン/*n*-ブチルアクリレート共重合体

(重合比70:30,ガラス転移点40℃) 100部  
カーボンブラック「モーガール」

(キャボット社製) 10部

低分子量ポリプロピレン「ビスコール660P」

(三洋化成社製) 5部

以上の物質を混合し、静置、混練、冷却、粉砕および分級の工程による通常のトナー製造方法により、平均粒径10μmの核体粒子を得た。次いで、耐熱性樹脂である芳香族ポリイミド系ポリマー

(例示化合物(3))の3重量%塩化メチレン溶液を調製し、この溶液を公知の流動化ベッド法によつて前記核体粒子の表面に噴霧し、乾燥することによつて膜厚0.1μmの薄膜を形成し、トナーを製造した。これを「トナー1」とする。

##### 比較例 1

薄膜を形成しないほかは実施例1と同様にして比較用トナーを製造した。これを「比較トナー1」とする。

##### 比較例 2

ガラス転移点が40℃のスチレン/*n*-ブチルアクリレート共重合体(重合比70:30)の代わりに、ガラス転移点が85℃のスチレン/*n*-ブチルアクリレート共重合体(重合比70:30)を用い、かつ薄膜を形成しないほかは実施例1と同様にして比較用トナーを製造した。これを「比較トナー2」とする。

##### 実施例 2

耐熱性樹脂として、芳香族ポリイミド系ポリマー(例示化合物(3))の代わりにポリフェニレン系

ポリマー（例示化合物(4)）を用い、溶剤として塩化メチレンの代わりにトルエンを用いたほかは実施例1と同様にして膜厚0.1μmのトナーを製造した。これを「トナー2」とする。

### 実施例3

耐熱性樹脂として、芳香族ポリイミド系ポリマー（例示化合物(3)）の代わりにポリフタルイミド系ポリマー（例示化合物(5)）を用い、溶剤として塩化メチレンの代わりにトルエンを用いたほかは実施例1と同様にして膜厚0.1μmのトナーを製造した。これを「トナー3」とする。

### <トナーの特性試験>

以上のトナー1～トナー3ならびに比較トナー1および比較トナー2の各々について、保存性および低温定着性に関する試験を行なった。

保存性については、各試料を第1表に示す通りの条件下で一定時間放置したときのトナーの凝集の発生の有無、およびその程度を調べた。その結果を第2表に示す。評価は、凝集が発生しなかったものを「○」、凝集が若干発生したものを

「△」、凝集が著しく発生したものを「×」として表わす。

第 1 表

	温度(℃)	相対湿度(%)	放置時間(時間)
条件1	35	80	2.4
条件2	55	40	2
条件3	70	25	2

低温定着性については、各試料について最低定着温度を調べて検討した。その結果を同じく第2表に示す。なお、最低定着温度は以下の方法によって得られたものである。すなわち、表面がテフロン（デュポン社製ポリテトラフルオロエチレン）で形成された熱ローラと、表面がシリコンゴム「KE-1300 RTV」（信越化学工業社製）で形成された圧着ローラとより成る定着器により、64g/m<sup>2</sup>の転写紙に転写せしめた試料トナーによるトナー像を解速度120mm/秒で定着せしめる操作を、熱ローラの設定温度を100℃より5℃ずつ段階的に高くした各温度において繰り返し、形成

された定着画像に対して、マイクロスコープを用い、十分な耐擦性を示す定着画像に係る最低の設定温度をもつて最低定着温度とした。

第 2 表

	保 存 性			最低定着 温度(℃)
	条件1	条件2	条件3	
トナー1	○	○	○	110
トナー2	○	○	○	110
トナー3	○	○	○	110
比較トナー1	△	×	×	110
比較トナー2	○	○	×	150

以上の結果より、本発明のトナーはいずれも凝集の発生がなくまた最低定着温度が低く、保存性ならびに低温定着性共に優れていることが確認された。